

Requested Patent: DE3144457A1
Title: SURFACE TREATMENT OF GLASS CONTAINERS ;
Abstracted Patent: US4420578 ;
Publication Date: 1983-12-13 ;
Inventor(s): HUI DOMINIC K (CA); HAGENS RODGER G (CA) ;
Applicant(s): DIVERSEY CORP (CA) ;
Application Number: US19810302303 19810914 ;
Priority Number(s): US19810302303 19810914; US19800205091 19801110 ;
IPC Classification: C08K5/09 ;
Equivalents:

AU529469, AU7730681, BR8107257, DK495081, ES8206221, FR2493825,
GB2088249, NL8105089

ABSTRACT:

Returnable glass bottles, particularly beverage bottles, having a natural glass surface, unmodified by a hot end process coating, having a quick curing thin coating of an amino functional polydimethylsiloxane, which does not visually change the appearance of the bottles applied to the exterior surface to increase lubricity and scratch resistance to said bottles. The coating is removable when the bottles are washed with an aqueous caustic solution. A new one-trip coating can then be applied.

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3144457 A1

⑯ Int. Cl. 3:
C03C 17/30
B 05 D 7/26
B 65 D 23/08
C 09 D 3/82

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯
10.11.80 US 205091 14.09.81 US 302303

⑯ Anmelder:
Diversey Corp., Mississauga, Ontario, CA

⑯ Vertreter:
Schönwald, K., Dr.-Ing., 5000 Köln; Eishold, K., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., 6232 Bad-Soden; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Keller, J., Dipl.-Chem.;
Seling, G., Dipl.-Ing.; Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat. Anw., 5000 Köln

⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

P 3144457.1
9. 11. 81
9. 6. 82

Behördeneigentum

⑯ Erfinder:

Hagens, Rodger Graham, Hamilton, Ontario, CA; Hui,
Dominic Kau, Oakville, Ontario, CA

⑯ Verfahren zur Beschichtung von Glaswaren, Beschichtungsmittel dafür und damit beschichtete Glaswaren

Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, insbesondere Getrankeflaschen, mit einer natürlichen Glasoberfläche, die nicht durch ein Verfahren der abschließenden Heißbeschichtung modifiziert wurde, werden mit einem schnell härtenden dünnen Überzug aus einem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan versehen, der das Aussehen der Flaschen nicht sichtbar verändert und auf die Außenfläche aufgebracht wird, um die Gleitfähigkeit und Kratzfestigkeit der Flaschen zu erhöhen. Der Überzug lässt sich entfernen, wenn die Flaschen mit einer wässrigen alkalischen Lauge gewaschen werden. Danach kann ein neuer Einweg-Überzug aufgebracht werden.

(31 44 457)

DE 3144457 A1

DE 3144457 A1

3144457
09-11-81

VON KREISLER SCHÖNWALD EISHOLD FUES
VON KREISLER KELLER SELTING WERNER

PATENTANWÄLTE

Dr.-Ing. von Kreisler † 1973

Dr.-Ing. K. Schönwald, Köln

Dr.-Ing. K. W. Eishold, Bad Soden

Dr. J. F. Fues, Köln

Dipl.-Chem. Alek von Kreisler, Köln

Dipl.-Chem. Carola Keller, Köln

Dipl.-Ing. G. Selting, Köln

Dr. H.-K. Werner, Köln

Diversey Corporation
Mississauga, Ontario /Canada

DEICHMANNHAUS AM HAUPTBAHNHOF
D-5000 KÖLN 1 5. Nov. 1981
AvK/sj

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Glasflaschen mit einer natürlichen Glasoberfläche, die nicht durch ein Verfahren einer abschließenden Heißbeschichtung modifiziert wurde, zur Erhöhung der Gleitfähigkeit und Kratzfestigkeit dieser Flaschen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Außenfläche der Flaschen einen schnell härtenden dünnen Überzug aus einem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan aufbringt, der das Aussehen der Flaschen nicht sichtbar verändert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flaschen vor dem Aufbringen des Überzugs mit einer wässrigen alkalischen Lauge gewaschen werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug sich von den Flaschen durch Waschen der Flaschen mit einer wässrigen alkalischen Lauge entfernen läßt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan auf die Flaschen in Form einer Lösung oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Emulsion aufgebracht wird.

09.11.81
3144457

- 2 -

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug durch Bestreichen, im Tauchverfahren oder durch Besprühen der Flaschen mit der das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan enthaltenden Lösung, Dispersion oder Emulsion aufgebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan bei 25° C eine Flüssigkeit ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan aus (A) einem hydroxyl-endblockierten Polydimethylsiloxan und (B) einer Verbindung der Formel $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ gebildet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan aus den bezeichneten Stoffen (A) und (B) und einem Stoff (C) der Formel $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$ gebildet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe (A) und (B) in einer Menge von etwa 60-95 Gew.-% (A) und etwa 5-40 Gew.-% (B) vorliegen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 1-20 Gew.-% eines Stoffes (C) der Formel $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$ in der Zusammensetzung enthalten sind.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan dadurch hergestellt wird, daß

(A) etwa 60-95Gew.-% eines hydroxyl-endblockierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 10 bis 15000 cSt bei 25° C,

(B) ein Silan der Formel $(\text{RO})_3\text{SiR}_1\text{NHR}_2$ oder $(\text{RO})_3\text{SiR}_1\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, worin R eine Alkylgruppe mit 1-4 Kohlenstoff-Atomen,

09-11-81

- 3 -

R₁ ein zweiwertiges gesättigtes Kohlenwasserstoff-Radikal mit 2-4 Kohlenstoff-Atomen und R₂ Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist, und

(C) 0-20 Gew.-% eines Silans der Formel X₃SiZ, worin X eine C₁-C₄ Alkoxy- oder C₁-C₄ Acyloxy-Gruppe und Z ein nicht hydrolysierbares Radikal ist, miteinander kombiniert.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan auf die Flaschen in Form einer Lösung oder Dispersion in einem niederen Alkohol aufgebracht wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der niedere Alkohol Ethanol ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan in Form einer flüssigen Dispersion, die ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel enthält, aufgebracht wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion außerdem ein aus einer quaternären Ammonium-Verbindung bestehendes oberflächenaktives Mittel enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 1 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine aliphatische Carbonsäure mit der Formel R-COOH, in der R eine Alkylgruppe mit 10-22 Kohlenstoff-Atomen ist, oder Mischungen oder Seifen solcher Säuren mit dem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan vermischt werden, ehe die Flaschen beschichtet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan mit dem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan vermischt wird.

09.11.81

- 4 -

18. Zusammensetzung zur Beschichtung von Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, enthaltend etwa 0,5-50 Gew.-% eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans, etwa 5-49,5 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels, etwa 0,1-10 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, etwa 0-10 Gew.-% eines quaternären oberflächenaktiven Mittels und etwa 0-50 Gew.-% einer Carbonsäure vom Fettsäure-Typ mit 10-22 Kohlenstoff-Atomen oder einer Mischung solcher Fettsäuren, wobei die betreffende Zusammensetzung mindestens 0,1% des quaternären oberflächenaktiven Mittels oder mindestens 0,1% der Carbonsäure vom Fettsäure-Typ oder von beiden enthält.

19. Zusammensetzung zur Beschichtung von Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, enthaltend etwa 0,5-50 Gew.-% eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans, etwa 0,3-10 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, etwa 0-10 Gew.-% eines aus einer quaternären Ammonium-Verbindung bestehenden oberflächenaktiven Mittels, etwa 0-50 Gew.-% einer Seife einer Carbonsäure des Fettsäure-Typs und etwa 5-94,7 Gew.-% Wasser, wobei die betreffende Zusammensetzung mindestens 0,1% des quaternären oberflächenaktiven Mittels oder mindestens 0,1% der Carbonsäure des Fettsäure-Typs oder von beiden enthält.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan aus
(A) einem hydroxyl-endblockierten Polydimethylsiloxan und
(B) einer Verbindung der Formel $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ gebildet wird.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_3$ enthält.

22. Zusammensetzung zur Beschichtung von Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch, enthaltend 0,1-99,5 Gew.-% eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans, etwa 0,5-50 Gew.-%

09.11.61

- 5 -

N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, o-1o
Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels,
o-1o Gew.-% eines quaternären oberflächenaktiven Mittels
und ein organisches Lösungsmittel.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens 0,3 Gew.-% des nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels enthält.

24. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch mit einem darauf befindlichen dünnen Überzug, der die Flasche vor Scheuerverschleiß und Abrieb schützt, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug mittels einer wäßrigen Alkali-Waschlauge entfernt werden kann und ein Polymerisat eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans enthält.

25. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat eines aminofunktionellen Polydimethylsiloxans aus
(A) einem hydroxyl-endblockiertem Polydimethylsiloxan und
(B) einer Verbindung der Formel $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$ gebildet wird.

26. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus den bezeichneten Materialien und $(CH_3O)_3SiCH_3$ gebildet wird.

27. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch mit einem darauf befindlichen dünnen Überzug, der die Flasche vor Scheuerverschleiß und Abrieb schützt, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug mit Hilfe eines der Verfahren nach Anspruch 1-17 gebildet wird.

28. Glasflasche für den Mehrfachgebrauch nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus den bezeichneten Materialien und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan gebildet wird.

3144457
09.11.81

- 6 -

Verfahren zur Beschichtung von Glaswaren,
Beschichtungsmittel dafür und damit beschichtete
Glaswaren

Die vorliegende Erfindung betrifft den Schutz von
5 Glasgegenständen gegen Scheuerverschleiß und Kratzer.
Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung neue
Verfahren zur Beschichtung von Glaswaren, insbesondere
Nahrungsmittel- und Getränkeflaschen, gegen Scheuer-
verschleiß und Verkratzen mit einem aminofunktionel-
10 len Polydimethylsiloxan-Überzug und neue, solche Materia-
lien enthaltende Zusammensetzungen, die zur Verwendung
in derartigen Verfahren geeignet sind.

Es ist wohlbekannt, daß Glasgegenstände, etwa Glas-
flaschen, beim Versand, Füllen, Gebrauch etc. viele
15 Male in die Hand genommen werden und daß bei derartigen
Hantierungen die Flaschen mit verschiedenen mechanischen
Vorrichtungen und mit anderen Flaschen in Berührung kom-
men. Dieser hohe Grad an Berührungen verursacht den
Bruch ebenso wie Beschädigungen, Kratzer und die Verun-
20 staltung der äußeren Oberflächen der Flaschen. Diese
Verunstaltung oder der Scheuerverschleiß sind ästhetisch
unattraktiv.

Nach dem Stand der Technik, wie er beispielhaft durch
die CA-PS 703 598 dargestellt wird, ist bekannt, daß,
25 wenn Glasbehälter bei hoher Temperatur mit einer Metall-
Verbindung, beispielsweise Zinn-tetrachlorid oder gewissen
organischen Titan-Verbindungen, behandelt werden und nach
dem Kühlen die Behälter weiter mit einem Amin behandelt
werden, derartige behandelte Glasbehälter Oberflächen be-
30 sitzen, die einen hohen Grad von Gleitfähigkeit und Ab-
riebbeständigkeit aufweisen, so daß die Behälter, wenn
sie miteinander während der Handhabungs- und Füllarbeits-

gänge in Berührung gebracht werden, sanft gegeneinander gleiten und das Glas nicht abgescheuert oder beschädigt wird. Eine beträchtliche Zahl organischer Verbindungen sind für die Behandlung von Glasbehältern nach einem solchen Abkühlungsprozeß bekannt. Zu derartigen Verbindungen für die Herstellung von Überzügen gehören Polyethylenglycole, Ester von Polyethylenglycolen, Polyethylen, Fettsäuren, Amine wie auch viele andere, die nach dem Stand der Technik bekannt sind, wie z.B. aus der CA-PS 1 041 846 und den US-PSen 2 995 533, 3 352 707, 3 438 801, 3 598 632 und 3 873 352. Die JP-PS 54-32521 offenbart, daß die Verwendung gewisser quaternärer Ammoniumchloride als Überzüge auf Flaschen den Flaschen eine zufriedenstellende Gleitfähigkeit verleiht, wenn diese naß oder trocken sind.

Auch die wirksamsten der organischen Überzüge nach dem bekannten Stand der Technik bieten nur einen begrenzten Schutz gegen wiederholte alkalische oder ätzalkalische Wäschchen. Es wurde gefunden, daß nach nur einigen wenigen Wäschchen in verdünnter Natriumhydroxid-Lösung bei 75° C der organische Überzug weitgehend entfernt oder verdorben ist. Dies trifft zu für Überzüge, die unmittelbar auf das Glas aufgebracht wurden oder auf den Überzug aus einem anorganischen Metalloxid aufgebracht wurden. Im letzteren Falle wird der Metalloxidüberzug durch das Waschen abgebaut, was zur Folge hat, daß in der Glasoberfläche Schleierbildung auftritt und diese unansehnlich, nicht-gleitfähig und anfällig gegen Schäden durch Abrieb wird. So wäre es sinnlos, die vorerwähnte Behandlung auf Flaschen für den Mehrfachgebrauch anzuwenden, wie etwa solche Flaschen, die für Bier, alkoholfreie Getränke oder Milch verwendet werden, die eine durchschnittliche Gebrauchsdauer von bis zu 60 mal haben können.

Zusätzlich zu diesen Problemen ist es ebenfalls wohlbe-

00-11-01

kannt, daß die Titan- und Zinn-Verbindungen, auf die vorher Bezug genommen wurde und die während des Herstellungsprozesses auf die heißen Glasgefäße aufgebracht werden (die sogenannten "abschließenden Heißbeschichtungen" - "hot end coatings") eine Anzahl von Nachteilen besitzen. Die Titan-Verbindungen sind nur unter Schwierigkeiten gleichförmig aufzubringen, und die Zinnverbindungen, wie wohl leichter aufzubringen, sind in den letzten Jahren zunehmend kostspieliger geworden.

- Aus diesem Grunde gibt es bis jetzt keinen geeigneten Weg, Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch chemisch zu behandeln, um das Ausmaß des Scheuerverschleißes und sonstigen Verschleißes zu verringern oder die Gleitfähigkeit über die gesamte Lebensdauer der Flasche hinweg zu erhalten. Somit besteht ein Bedürfnis, einen geeigneten Überzug für Glasflaschen für den Mehrfachgebrauch verfügbar zu machen, der leicht aufgetragen werden kann, um den Flaschen Beständigkeit gegen Scheuerverschleiß und Verkratzen zu verleihen und sie außerdem mit angemessener Gleitfähigkeit auszustatten, und der als ein Einweg-Überzug dient, der nach der Rückgabe der Flaschen während des Waschvorgangs mit Alkali leicht entferbar ist.
- Die US-PS 4 273 834 offenbart eine vor Scheuerverschleiß schützende Zusammensetzung für Glasgefäße, die spezielle Organopolysiloxane und einen Härtungskatalysator enthält. Nach dem Aufbringen auf Glasgefäße benötigt der Überzug 0,5-5 Stunden zur Härtung. Das ist viel zu lange für eine erfolgreiche Beschichtung auf einem Flaschenreinigungs- und -abfüllband.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein neues Ver-

fahren zum Schutz der Naturglasoberfläche, unmodifiziert durch eine "hot-end process"-Beschichtung, von Nahrungsmittel- und Getränke-Flaschen für den Mehrfachgebrauch gegen Scheuerverschleiß und Zerkratzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein flüssiges, ein aminofunktionelles Polydimethylsiloxan enthaltendes Produkt auf die Oberfläche der Glasflaschen aufbringt; um dadurch einen dünnen flüssigen Film auf diesen abzulagern, der schnell zu einem festen Überzug härtbar ist, der farblos, durchsichtig, glittfähig, berührungssauber, nicht-klebrig und durch eine Ätzalkali-Wäsche entfernbar ist. Die Flasche behält ihr ursprüngliches normales Aussehen und ist aufgrund der Behandlung in ihrem Erscheinungsbild im wesentlichen unverändert.

- Aminofunktionelle Polydimethylsiloxane (manchmal hierin als Siloxane und Polysiloxane bezeichnet), die für den Einsatz in diesem Verfahren geeignet sind, sind im Handel erhältlich. So vertreibt die Dow Corning Corporation mehrere Produkte, die verwendet werden können, darunter die als DC 531, DC 536 und DC 478 bezeichneten Produkte. Weiterhin werden aminofunktionelle Polydimethylsiloxane gemäß dem Stand der Technik offenbart, wie z.B. in den US-Paten 3 460 981, 3 508 933 und 3 836 371.
- Die aminofunktionellen Polydimethylsiloxane, die in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhaft sind, werden dadurch hergestellt, daß man (A) ein hydroxyl-endblockiertes Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von etwa 10 - 15 000 cSt, vorzugsweise etwa 30 - 1 000 cSt, bei 25° C mit (B) einem Silan der Formel $(RO)_3SiR_1NHR_2$ oder $(RO)_3SiR_1NHCH_2CH_2NH_2$, in der R eine Alkylgruppe mit 1 - 4 Kohlenstoff-Atomen, R_1 ein zweiwertiges gesättigtes Kohlenwasserstoff-Radikal mit 2 - 4 Kohlenstoff-Atomen und R_2 ein Wasserstoff oder eine

09.11.81

- 10 -

Methylgruppe ist, kombiniert. Gegebenenfalls kann (C) ein Silan der Formel X_3SiZ , in der X eine C_1-C_4 -Alkoxy-oder C_1-C_4 Acyloxy-Gruppe und Z ein nicht-hydrolysierbares Radikal, etwa eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 - 10 Kohlenstoff-Atomen, ist, in die beschriebene Mischung einbezogen werden. Die beschriebenen Komponenten können in allen geeigneten Mengenverhältnissen eingesetzt werden, jedoch werden sie vorzugsweise in den nachstehend genannten oder ähnlichen Gewichtsanteilen verwendet:

10	<u>Bestandteil</u>	<u>Gewichtsanteile</u>
	A	60 - 95
	B	5 - 40
	C	0 - 20

- Besonders geeignet sind die wie oben angegeben erhaltenen Zusammensetzungen, in denen der Bestandteil B die Formel $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$ besitzt, und wiederum besonders bevorzugt diejenigen, in denen der Anteil des Bestandteils C 0 ist oder eine minimale Menge von 1% in der aminofunktionellen Polydimethylsiloxan-Zusammensetzung ausmacht.
- 15 20 Die US-PS 3 836 371 ist insofern besonders relevant, als sie solche Zusammensetzungen offenbart. Weiterhin scheint es so, daß DC 536 etwa 75% des Bestandteils (A) mit einer Viskosität von etwa 40 cSt, 15% des Bestandteils (B) und 10% des Bestandteils (C) enthält. In ähnlicher Weise scheint 25 DC 531 aus etwa 50% aliphatischen Lösungsmitteln und Isopropylalkohol und etwa 50% wirksamen Bestandteilen zu bestehen, von denen 90% auf den Bestandteil (A) mit einer Viskosität von 400 cSt und 10% auf den Bestandteil (B) entfallen.
- 30 Es sei ausdrücklich festgestellt, daß der Begriff "aminofunktionelles Polydimethylsiloxan", wie er hierin verwendet wird, sich auf die Mischung der Bestandteile A und B und des gegebenenfalls zuzusetzenden Bestandteils C und ebenso auf die Copolymerivate bezieht, die aus solchen Mischungen

bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Luft und in Abwesenheit oder Gegenwart einer Säure gebildet werden.

Die aminofunktionellen Polydimethylpolysiloxane, die 5 in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, sind bei 25° C im allgemeinen Flüssigkeiten. Jedoch sind bei dieser Temperatur viele von ihnen zu viskos, um auf eine Flasche aufgebracht werden zu können, da der entstehende Überzug zu dick, 10 kostspielig und, was am wichtigsten ist, unbeständig ist. Wenn das aminofunktionelle Polydimethylpolysiloxan im reinen Zustand, oder unverdünnt, auf eine natürliche Flaschenoberfläche aufgebracht wird, ist der entstehende Überzug zu dick, bedeutet eine Materialverschwendungen 15 und ist nicht zufriedenstellend. Ein dicker Überzug besitzt eine rasch gehärtete äußere Oberfläche oder Haut und eine ungehärtete Schicht unterhalb derselben. Ein solcher Überzug haftet nicht an der Flasche und wird leicht abgestreift. Dementsprechend ist es vorteilhaft, 20 daß aminofunktionelle Polydimethylsiloxan in Form einer Zusammensetzung zur Anwendung zu bringen, die das Aufbringen einer sehr dünnen Schicht des Überzugs auf eine Flasche erlaubt.

Es wurde gefunden, entsprechend einem zweiten Aspekt 25 der vorliegenden Erfindung, daß das aminofunktionelle Polydimethylsiloxan in einer dünnen Schicht auf eine Flaschenoberfläche in einem geeigneten Lösungsmittel oder in Form einer wässrigen Emulsion aufgebracht werden kann. Der Überzug, im allgemeinen, braucht gewöhnlich nicht mehr als 250 mg zu wiegen. 30

Typische vorgeschlagene organische Lösungsmittel, die zur Verdünnung ^{der} aminofunktionellen Dimethylpolysiloxane

09.11.61

- 12 -

- verwendet werden können, sind Alkohole (Methanol, Ethanol, Isopropylalkohol etc.), chlorierte Lösungsmittel (Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Methylenchlorid, Perchloroethylen, etc.), Ether (Diethylether, 5 Dioxan, Furan etc.), Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Petrolether etc.) und viele andere, so daß der Umfang der Anmeldung nicht auf die wenigen hier genannten Lösungsmittel beschränkt ist. Es ist ebenfalls anzumerken, daß naturgemäß auch Mischungen von Lösungsmitteln eingesetzt werden können und daß, falls erwünscht, Wasser zu den Lösungsmitteln zugesetzt werden kann, wenn derartige Mischungen den Gebrauchswert der wirksamen Verbindungen nicht nachteilig beeinflussen.
- Gegenwärtig wird Ethanol als das Lösungsmittel der 15 Wahl betrachtet, wenn der Überzug auf eine Flasche für den Mehrfachgebrauch zur Verwendung für die verschiedenen Biersorten aufgebracht werden soll, da es, neben Wasser, das am besten verträgliche Lösungsmittel in einer Brauerei ist. Außerdem wird dadurch in einer 20 Brauerei nicht ein Lösungsmittel eingeführt, das das Schäumen des Getränks nachteilig beeinflussen kann. Die Menge des verwendeten Lösungsmittels hängt von der Löslichkeit des Siloxans in diesem ab. Im allgemeinen werden etwa 1 - 50% eines Siloxans des beschriebenen 25 Typs in dem Lösungsmittel aufgelöst oder dispergiert.
- Eine Lösung des aminofunktionellen Polydimethylsiloxans in einem Lösungsmittel kann außerdem zweckmäßigerweise noch N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Z 6020; Dow Corning) in einer Menge von etwa 0,1 - 30 etwa 15% Gew.-% des Siloxan-Gehalts in der Mischung enthalten.

Die aminofunktionellen Polydimethylpolysiloxane können auf die Flaschen auch in Form wässriger Emulsionen aufgebracht werden. Jedoch wird, entsprechend einem weiteren

- Aspekt der vorliegenden Erfindung, ein unbedenkliches nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel bei der Bildung geeigneter wäßriger Emulsionen eingesetzt, um das Siloxan angemessen in Wasser zu dispergieren.; das Ergebnis dieses Vorgangs ist die Bildung neuer, nicht nahe-liegender Zusammensetzungen. Das nicht-ionische oberflächenaktive Mittel hilft nicht nur bei der Bildung der Emulsion, sondern es erleichtert auch das Aufbringen eines dünnen einheitlichen Überzugs durch Erniedrigung der Oberflächenspannung. Unter den nicht-ionischen oberflächenaktiven Mitteln, die eingesetzt werden können, sind (1) Kondensationsprodukte aus 1 mol Phenol mit etwa 5 - 30 mol Ethylenoxid, (2) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines Alkylphenols mit bis zu etwa 15 Kohlenstoff-Atomen in der Alkylgruppe mit etwa 5 - 30 mol Ethylenoxid, (3) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines Alkylamins mit etwa 10 - 20 Kohlenstoff-Atomen in der Alkylgruppe mit etwa 5 - 50 mol Ethylenoxid, (4) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines aliphatischen Alkohols mit etwa 10 - 20 Kohlenstoff-Atomen in der Alkylgruppe mit etwa 5 - 50 mol Ethylenoxid, (5) Kondensationsprodukte aus 1 mol eines Polypropylenglycols, das etwa 10 - 15 Propylenoxideinheiten enthält, mit etwa 4 - 150 mol Ethylenoxid, und (6) Mischungen aus den vorstehenden.
- Zur Bildung der neuartigen Emulsion können etwa 0,1 - 10 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, verwendet werden, welch letztere etwa 1 - 20 Gew.-% des Siloxans enthalten kann. Standardarbeitsweisen können zur Herstellung der Emulsionen verwendet werden.
- Unabhängig davon, ob das Siloxan auf eine Flasche in Form einer Lösung in einem Lösungsmittel, einer Dispersion oder einer wäßrigen Emulsion aufgebracht wird, ist es zweckmäßig, ein quaternäres oberflächenaktives Mittel darin einzubeziehen. Der Grund hierfür ist, daß

09.11.81

ein solches oberflächenaktives Mittel die Geschwindigkeit des Haftens erhöht, wodurch eine gleitfähige Oberfläche innerhalb von Sekunden nach der Auftragung erzeugt wird.

- 5 Unter den quaternären oberflächenaktiven Mitteln, die wie beschrieben verwendet werden können, sind die quaternären Alkyl- und Aralkyl-Ammoniumsalze. Bevorzugte Verbindungen dieses Typs enthalten eine oder zwei langkettige Alkyl-Gruppen, etwa solche mit 3 - 16 Kohlenstoff-Atomen, und zwei oder drei Alkyl-Gruppen mit 1 - 6 Kohlenstoff-Atomen. Einige solcher speziellen oberflächenaktiven Mittel, die verwendet werden können, sind Dicoco-dimethylammoniumchlorid (Arquad 2C-75) und Trimethylhexadecylammoniumchlorid (Arquad 16-50).
- 10 15 Die Menge des in den Zusammensetzungen verwendeten quaternären oberflächenaktiven Mittels ist nicht in einem Bereich kritisch. Jedoch kann die erhaltene gesamte Lösung, Dispersion oder Emulsion etwa 0,1 - 10 Gew.-% des quaternären oberflächenaktiven Mittels enthalten.
- 20 25 Gelegentlich hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, eine geeignete Fettsäure den Lösungen oder Dispersionen des Siloxans in einem Lösungsmittel einzubeziehen oder ein geeignetes Salz oder eine Seife einer Fettsäure in wässrige Emulsionen der Siloxane einzuarbeiten. Die erhaltenen neuen Zusammensetzungen führen, wenn sie auf Flaschen aufgetragen werden, zu in hohem Maße geeigneten Überzügen auf diesen Flaschen mit guter Beständigkeit gegen Scheuerverschleiß.
- 30 Unter den Fettsäuren, die in Lösungen oder Dispersionen der Siloxane in einem organischen Lösungsmittel eingearbeitet werden können, sind alipahtische Carbonsäuren der Formel R-COOH, in der R ein Alkyl-Radikal von 10 - 22 Kohlenstoff-Atomen ist, das geradkettig oder verzweigt, ge-

sättigt oder ungesättigt sein kann. Diese langket-
tigen Carbonsäuren können in reiner Form oder als
Mischungen verwendet werden. Einige geeignete Mischun-
gen von Carbonsäuren des Fettsäure-Typs, die einge-
5 setzt werden können, sind von Emery Industries unter
den Handelsbezeichnungen Emery 213, 622, 633 und 882
im Handel erhältlich.

Die Menge der eingesetzten Fettsäure kann beträcht-
lich variiert werden. Im allgemeinen wird sie je-
10 doch in einer Menge von etwa 0 - 100 Gew.-%, und
üblicherweise im Bereich von 5 - 100 Gew.-%, bezogen
auf das eingesetzte Siloxan, verwendet. Die Zusam-
men-
setzungen enthalten im allgemeinen 0 - 50 % und
mindestens 0,1% der Fettsäure oder einer ihrer Sei-
15 fen.

Wenn das Siloxan in Form einer Emulsion auf Flaschen
aufgebracht werden soll, wird die Fettsäure zweck-
mäßigerweise in eine Seife, wie etwa ein Triethanolamin-
Salz umgewandelt, um das Emulgieren des Fettsäure-
20 Bestandteils zu erleichtern. Jede geeignete Base kann
zur Herstellung des Salzes oder der Seife verwendet
werden.

Die Zusammensetzung der Produkte, die wie oben beschrie-
ben hergestellt werden, lässt sich wie in den folgenden
25 Tabellen dargestellt zusammenfassen, von denen die Ta-
belle A Produkte auf Lösungsmittel-Basis, die Tabelle B
Emulsionen auf wässriger Basis und die Tabelle C Produkte
unter Verwendung von N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltri-
methoxysilan (Z-6020; Dow Corning) zusammen mit dem Siloxan
30 betrifft.

09.11.81

- 16 -

Tabelle A

	<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
	Siloxan	0,1 - 50
	Organisches Lösungsmittel	5 - 49,9
5	Nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Quaternäres oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Carbonsäure vom Fettsäure-Typ	0 - 50

10

Tabelle B

	<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
	Siloxan	0,1 - 99,9
	Nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel	0,1 - 5
15	Quaternäres oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Seife einer Carbonsäure vom Fettsäure-Typ	0 - 50
	Wasser	5 - 94,7

20

Tabelle C

	<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
	Siloxan	0,1 - 99,5
	Z-6020	0,1 - 50
25	Nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Quaternäres oberflächenaktives Mittel	0 - 10
	Organisches Lösungsmittel	0,5 - 99,8

Die in den Tabellen A, B und C zusammengefaßten Produkte
30 umfassen sowohl gebrauchsfertige Lösungen, wie auch Konzentrate, die zu gebrauchsfertigen Lösungen verdünnt

werden können. Gebrauchsfertige Lösungen oder Dispersionen für das Aufbringen auf Flaschen enthalten im allgemeinen etwa 0,01 - 10 Gew.-% des Siloxans. Es ist jedoch im allgemeinen zweckmäßig, daß ein Minimum von 2 Gew.-% des

- 5 Siloxans in der gebrauchsfertigen Lösung oder Dispersion vorliegt. Was Tabelle C anbetrifft, pflegt die Menge des Z-6020 im allgemeinen nicht 150 % des anwesenden Siloxans zu überschreiten.

- Jedes der hinsichtlich der weiten Bereiche in den Tabellen A, B und C zusammengefaßten Produkte enthält zweckmäßigerweise mindestens 0,3 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels. Weiterhin ist es im allgemeinen zweckmäßig, wenn auch nicht notwendig, einen Mindestanteil von 0,3 Gew.-% eines quaternären oberflächenaktiven Mittels einzubeziehen. In Bezug auf die Fettsäure und/oder eine ihrer Seifen beträgt die zugefügte Mindestmenge, wenn überhaupt ein Zusatz erfolgt, im allgemeinen 0,5 Gew.-%.

- Die Produkte, wie vorstehend beschrieben, werden auf 20 Flaschen für den Mehrfachgebrauch jedes Mal dann aufgebracht, wenn diese über ein Abfüllband laufen, jedoch nachdem die Flaschen mit alkalischer Lauge gewaschen worden sind. Die alkalische Lauge entfernt jeglichen vorhergehenden Überzug des hierin beschriebenen Typs von der 25 Flasche und reinigt diese. Der Überzug kann dann aufgebracht werden, bevor oder nachdem die Flasche gefüllt wird.

- Gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung werden Flaschen für den Mehrfachgebrauch jedes Mal beschichtet, wenn sie 30 das Abfüllband durchlaufen. Dieses wird dadurch bewirkt, daß die Flaschen in eine verdünnte Lösung oder Dispersion des Produkts wie im vorstehenden beschrieben eingetaucht oder mit einer solchen Lösung oder Dispersion besprührt

09.11.61

oder bestrichen werden. Der Überzug härtet rasch, nachdem er auf die Flaschen aufgebracht worden ist. Der Überzug wird in erster Linie auf diejenigen Teile der Flaschen aufgetragen, die ähnliche Teile benachbarter Flaschen

- 5 berühren, wenn sie sich auf einem Transportband bewegen. Der Überzug wirkt auf den Flaschen in der Weise, daß er Kratzer und Scheuerverschleiß verhindert und die Reibung zwischen den Flaschen während der Verarbeitung vermindert. Er verbleibt auf den Flaschen, bis diese in die 10 Abfüllhalle zurückkehren. Die Beschaffenheit des Überzugs ist derart, daß er sich in dem alkalischen Flaschenreinigungsmittel, das zur Reinigung der Flaschen verwendet wird, vollständig auflöst, und dementsprechend verlassen saubere Flaschen die Flaschenreinigungsanlage, um wieder 15 beschichtet zu werden. Die Beschichtung kann auf den gesamten Strom, d.h. alle Flaschen, die die Verarbeitungsanlage durchlaufen, aufgebracht werden, sowohl auf zurückgelieferte Flaschen mit Scheuerspuren als auch auf neue Flaschen. Obwohl der aufgetragene Überzug, der durch- 20 sichtig ist, nicht die bereits vorhandenen Scheuerspuren verbirgt, verringert die Beschichtung jedoch eine weitere Wertminderung der Flasche aufgrund weiteren Scheuerver- schleißes.

- 25 Einige der vielen Vorteile dieses Verfahrens zur Ver- besserung der Haltbarkeit der Flaschen sind:

1. Es ist wohlbekannt, daß, wenn eine permanente Flaschenbeschichtung erfolgreich sein soll, sie dauerhaft genug sein muß, damit sie länger hält als die durchschnittliche Zahl von Wegen, die eine Flasche während ihrer Lebensdauer 30 zurücklegen kann.

So sollte im Falle einer Bierflasche für den Mehrfachgebrauch die permanente Beschichtung in der Lage sein, wenigstens etwa 60 solcher Wege zu überstehen. Es ist ebenfalls wohlbekannt, daß viele Flaschen nach sehr viel

weniger als 60 solcher Wege zerbrechen; auf diese Weise wird ein großer Teil der Kosten einer permanenten Beschichtung zum Schutz von Flaschen ausgegeben, die bereits nach sehr wenigen Wegen verloren gehen.

- 5 Ein Vorteil einer Einweg-Beschichtung wie gemäß der vorliegenden Lehre beschrieben, besteht darin, daß nur diejenigen Flaschen beschichtet werden, die bearbeitet und gefüllt werden. Die Gesamtkosten der Behandlung der Flasche während ihrer Lebensdauer werden 10 aus diesem Grunde erheblich gesenkt.
2. Obwohl im Laufe der Jahre viele Beschichtungen und Beschichtungsverfahren beschrieben worden sind, ist keines von ihnen so einfach oder leicht praktisch durchzuführen wie das hier beschriebene. Viele der Beschichtungen nach dem Stand der Technik erfordern eine Behandlung in der heißen Endstufe (hot end treatment) des Glases mit einer Titan- oder Zinn-Verbindung, während andere wieder einen besonderen chemischen Primer und/oder Wärmehärtung oder Härtung durch Bestrahlung notwendig machen. 15
- 20 Die hierin beschriebenen Beschichtungen können unmittelbar auf das Glas ohne vorherige Behandlung des Glases aufgebracht werden, vorausgesetzt, daß die Glasoberfläche sauber ist, und sie können leicht auf Flaschen aufgebracht werden, die feucht sein können und nicht absolut trocken sein müssen. Einer der wesentlichen Vorteile der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß das Aufbringen und Härteten des Überzugs in einer üblichen Flaschenabfüllhalle durchgeführt werden können,
3. Es ist wohlbekannt, daß viele der Schritte beim Füllen 30 von Getränkeflaschen das Besprühen oder Fluten der Flaschen mit Wasser betreffen. Dieses findet auf dem Flaschenband, in der Pasteurisier-Anlage etc. statt. Es ist ein Vorteil dieses Verfahrens, daß alle der hierin beschriebenen Überzüge gegen das Fluten der Flaschen mit Wasser beständig sind.

Dies gilt trotz der Tatsache, daß die Überzüge leicht entfernt werden, wenn die Flasche in eine alkalische Reinigungslösung eingetaucht wird.

4. Es gibt eine große Vielfalt von Methoden, mittels
5 derer die vorliegenden Beschichtungen auf die Flaschen aufgebracht werden. Die Flaschen können in die Lösungen eingetaucht werden, oder die Lösungen können auf sie aufgesprüht oder aufgestrichen werden. Aus diesem Grunde ist eine große Flexibilität hinsichtlich der Konstruktion
10 irgendeiner Auftragevorrichtung gegeben, die zur Beschichtung der Flaschen auf dem Produktionsband benutzt wird.

5. Die Überzüge sind durchsichtig und nicht leicht als solche erkennbar, abgesehen von den Verbesserungen der Eigenschaften, die oben erwähnt wurden. Somit stören die
15 Überzüge nicht die ästhetische Gestaltung oder Erscheinungsform der Flaschen.

6. Es ist festzustellen, daß in einem Verfahren wie dem hierin beschriebenen, bei dem Flaschen auf einem Produktionsband beschichtet werden, eine Dispersion des
20 Beschichtungsmaterials in Wasser gegenüber einer Dispersion des Materials in organischen Lösungsmitteln bevorzugt wird. Organische Lösungsmittel sind oft toxisch oder brennbar, und besondere Arbeitsgänge sind erforderlich, um ihre Dämpfe zu beseitigen. Wiewohl einige der
25 hierin beschriebenen Beschichtungen in organischen Lösungsmitteln gelöst werden, können andere in Wasser gelöst oder dispergiert werden, bevor sie auf die Flaschen aufgebracht werden, und erfüllen trotzdem in wirksamer Weise ihren Zweck.

7. Unter einem anderen wichtigen Aspekt des vorliegenden Erfindungsgedankens wurde weiterhin gefunden, daß einige der Bestandteile in Kombination besser wirken als jeder einzelne für sich allein.

8. Die Überzüge ergeben einen niedrigen Reibungskoeffizienten, der den Produktionsprozeß des Abfüllens auf Flaschen erleichtert.

Experimentelles

- 5 Nachstehend werden zwei Prüfungsverfahren umrissen, die die Grundlage für die Daten der Test-Ergebnisse bilden:
- (a) Ein Instrument, das Fließband-Simulator genannt wird und bei der American Glass Research Co. (AGR) erhältlich ist, wurde benutzt, um den erwarteten Scheuerverschleiß 10 und sonstigen Verschleiß der Flaschen auf dem Produktionsband zu messen.
- (b) Die Prüfung mit dem geneigten Tisch wurde zur Messung des Neigungswinkels, und damit des Reibungskoeffizienten, zwischen jeweils 3 Flaschen vor und nach der Beschichtung 15 verwendet.

Der AGR-Fließband-Simulator

Beim Betrieb dieser Einrichtung läßt man die Flaschen durch Drehung auf einem Drehtisch während verschiedener Zeitspannen aneinander reiben und dadurch Reibungsverschleiß erzeugen. Eine Feder in dem Instrument ermöglicht, daß die Flaschen unter steuerbaren Drücken aneinander stoßen. Dieses liefert eine sinnvolle Simulation des Reibungsverschleißes und der Berührung, die die Flaschen während der verschiedenen Stufen auf einem Abfüllband erleiden. Die Brauchbarkeit der Überzüge wurde auf die 25 folgende Weise bestimmt:

- (1) Saubere neue Flaschen wurden in den Fließband-Simulator gegeben, und der Fließband-Simulator wurde für verschiedene Zeitspannen bis hinauf zu 30 min in Betrieb genommen.

(2) Nach verschiedenen Zeitspannen (1, 3, 5 min etc.) wurden einige der Flaschen aus dem Simulator entnommen, getrocknet und untersucht.

(3) Nachdem die letzten Flaschen entnommen worden waren, 5 wurden alle geprüft und für weitere Vergleichszwecke aufbewahrt. Das Aussehen der Flaschen, dem Auge klar erkennbar, zeigte Anzeichen von Scheuerverschleiß und sonstigem Verschleiß, je länger die Flaschen der Fließband-Simulation unterworfen wurden.

10 (4) Flaschen, die gemäß der vorliegenden Erfindung beschichtet worden waren, wurden dann auf den Fließband-Simulator gegeben und der gleichen Behandlung unterworfen.

(5) In ähnlicher Weise wie vorher wurden die beschichteten Flaschen dem Fließband-Simulator entnommen, getrocknet 15 und auf Kratzer, Abrieb usw. geprüft.

(6) Ein direkter Vergleich zwischen beschichteten und unbeschichteten Flaschen wurde in der nachfolgend beschriebenen Weise durchgeführt:

Es ist möglich, ganz willkürlich, ein bestimmtes sichtbares 20 Erscheinungsbild unbeschichteter Flaschen als unzufriedenstellend zu bezeichnen. So kann gefunden werden, daß unbeschichtete Flaschen auf dem Fließband-Simulator ein unzufriedenstellendes Erscheinungsbild nach, beispielsweise, 5 min erreichen. Eine auf dem Simulator geprüfte 25 beschichtete Flasche benötigt gleichbleibend einen längeren Zeitraum, um denselben Grad von Scheuerverschleiß zu erreichen, der als unansehnlich betrachtet wird. Das Verhältnis der Zeitspanne, die für eine beschichtete Flasche benötigt wird, zu derjenigen, die für eine unbeschichtete Flasche benötigt wird, um den gleichen Grad des Scheuerverschleißes 30 zu erreichen, kann der Schutzfaktor (P.F.) genannt werden. Wenn somit eine unbeschichtete Flasche nach 5 min als unansehnlich betrachtet wird, während eine beschichtete Flasche

10 min auf dem Fließband-Simulator benötigt, um dasselbe Aussehen anzunehmen, dann ist der Schutzfaktor 10:5 = 2,0. In den folgenden Beispielen wurden sämtliche Tests unter Naßbedingungen durchgeführt, und sämtliche Daten werden

- 5 in Form des P.F. angegeben.

Der Fließband-Simulator kann wie beschrieben mit trockenen Flaschen betrieben werden, oder er kann betrieben werden, während fließendes Wasser über die Flaschen strömt. Ein Naßversuch des letzteren Typs ist geeignet, solche Be-
10 schichtungen, die wasserbeständig sind, von denen, die nicht wasserbeständig sind, zu unterscheiden.

Der geneigte Tisch

Der geneigte Tisch ist ein Instrument, das zur Messung der Reibung zwischen Flaschen der Fachwelt wohlbekannt ist.

- 15 Eine Pyramide aus 3 Flaschen wird entlang der Längsachse der Flaschen geneigt, bis der Punkt erreicht wird, an dem die obere Flasche frei über die anderen beiden gleitet. Der Winkel der Flaschen zu der Horizontalen, bei dem dieses stätfindet, wird der Neigungswinkel genannt, und der
20 Tangenz dieses Winkels ist der Reibungskoeffizient zwi-
schen den Flaschen.

Das Aufbringen der oben beschriebenen siloxan-haltigen Produkte auf Glasflaschen gemäß der vorliegenden Erfin-
dung kann mittels einer oder mehrerer der folgenden

- 25 Methoden durchgeführt werden, nach dem die Flaschen der Einwirkung einer Waschlösung eines alkalihaltigen De-
tergens ausgesetzt wurden. Die Flaschen können entweder vollständig trocken oder unvollständig trocken, d.h.
feucht, sein.

- 30 (1) Die Flasche kann entweder in eine wäßrige Lösung oder

Dispersion der Materialien oder eine Lösung oder
Dispersion der Materialien in einem organischen Lösungs-
mittel eingetaucht werden.

- (2) Die Flasche kann mit einer wäßrigen Lösung oder
5 Dispersion oder einer Lösung oder Dispersion in einem
organischen Lösungsmittel irgendeines der Materialien
besprüht werden.
- (3) Die Flasche kann mit einem Schwamm, Tuch oder Filz
bestrichen werden, die mit einer wäßrigen Lösung oder
10 einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel irgend-
eines der Materialien gesättigt sind.
- (4) Die Flasche kann in eine Emulsion irgendeines der
Materialien in Wasser eingetaucht werden, mit einer sol-
chen Emulsion besprüht werden oder mit einem Tuch, Filz
15 oder Schwamm bestrichen werden, die mit einer solchen
Emulsion gesättigt sind. Solche Emulsionen können durch
Vermischen der Materialien in nicht-ionischen oberflächen-
aktiven Mitteln oder anderen emulgierenden Mitteln, die
mit den Chemikalien verträglich sind, und anschließendes
20 Dispergieren dieser Mischung in Wasser hergestellt werden.
Methoden zur Herstellung von Emulsionen stickstoffhaltiger
Verbindungen sind in der Technik wohlbekannt, und Einzel-
angaben über derartige Verfahren werden nicht für erforder-
lich erachtet.
- 25 Die folgenden Beispiele, die jedoch keinen einschränkenden
Charakter haben, dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Für jeden Versuch wurden fünf neue Bierflaschen kanadischer Machart 15 min unter fließendem heißen Wasser gründlich gewaschen und dann getrocknet. Lösungen der untersuchten Verbindungen in Isopropanol mit den in der nachstehenden Tabelle angegebenen Konzentrationen wurden hergestellt.

Gruppen von fünf Flaschen wurden in jede Lösung getaucht und zwischen 5 und 15 s in der Lösung belassen, ehe sie wieder herausgezogen wurden. Die Flaschen wurden dann abtropfen und 3 min an der Luft trocknen gelassen, bevor sie zur Prüfung in den vorher beschriebenen Fließband-Simulator gegeben wurden. Der Fließband-Simulator wurde dann 2, 5, 10 und 20 min in Betrieb genommen. Nach jedem Intervall wurden die Flaschen entnommen und visuell mit dem Satz der Kontrollflaschen verglichen, die vorher unbeschichtet auf dem Fließband-Simulator geprüft worden waren. Wie vorher beschrieben wird der Schutzfaktor (P.F.) in der Weise berechnet, daß die Zeitdauer bis zum Unansehnlichwerden einer beschichteten Flasche durch die Zeit bis zum Unansehnlichwerden einer unbeschichteten Flasche dividiert wird. In diesen Versuchen wurde gefunden, daß die Kontrollflaschen nach 7 min auf dem Fließband-Simulator Scheuerverschleißerscheinungen aufwiesen, die nicht mehr annehmbar waren.

Die unten angegebenen Ergebnisse wurden sämtlich unter Naßbedingungen erhalten, bei denen sowohl die beschichteten als auch die unbeschichteten Flaschen fließendem Wasser ausgesetzt waren, während sie sich in dem Fließband-Simulator befanden.

Der Neigungswinkel der beschichteten Flaschen wurde vor der Prüfung auf dem Fließband-Simulator gemessen. Die nachstehende Tabelle gibt den P.F. und die Reibung zwischen den Flaschen (angegeben als Neigungswinkel und als Reibungs-

314445/
09-11-81

- 26 -

koeffizient μ), die für einige repräsentative Lösungen erhalten wurden:

	Verbindung	Lösungs- mittel	Konzen- tration (%)	P.F.	Neigungs- winkel	μ
5	Amino-funktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	Iso-propanol	2,0	12,0	3,4°	0,06
10	Amino-funktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-531)	Iso-propanol	2,0	12,0	1,2°	0,02

Beispiel 2:

Lösungen in organischen Lösungsmitteln; Aufbringen mittels Bestreichen

In diesem Versuch erfolgte das Aufbringen mittels anderer Verfahren als durch Eintauchen. Zur Auswertung der Ergebnisse wurde die gleiche Verfahrensweise angewandt. Die Ergebnisse zeigen, daß Flaschenüberzüge mit guter Schutzwirkung durch Aufsprühen oder Aufstreichen der Lösungen auf die Flaschen hergestellt werden können. Die bei diesem Versuch verwendete Formulierung ist eine Mischung aus einem amino-funktionellen Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536) und Ölsäure, die in Isopropanol zu einer Mischung mit einem Wirkstoffgehalt von 2 % (d.h. sie enthielt im einzelnen 1,4 Gewichts-% des Polysiloxans und 0,6 Gewichts-% Ölsäure in Isopropylalkohol) aufgelöst wurden.

3144457
03.11.

- 27 -

Verfahrensweise des Aufbringens

P.F.

	Flasche einmal mit einem Papierhandtuch bestrichen, das mit der Lösung gesättigt war	4,4
5	Flasche einmal mit einem Schwamm bestrichen, der mit der Lösung gesättigt war	6,7
	Flasche einmal mit einer Filzrolle bestrichen, die mit der Lösung gesättigt war	6,7
	Flasche unter Verwendung eines Hand-Sprüh- geräts mit der Lösung besprüht	6,4

10

Beispiel 3

Emulsionen

Bei diesen Versuchen wurden die Emulsionen aus den zu untersuchenden Verbindungen in üblicher Weise hergestellt. Die stickstoffhaltige Verbindung wurde zunächst mit einem Emulgator gemischt, und unter kräftigem Rühren wurde langsam destilliertes Wasser zu der Mischung hinzugefügt. Der Emulgator wurde so gewählt, daß eine einheitliche stabile Emulsion erhalten wurde. Fünf Flaschen wurden wie vorher durch Eintauchen in jede zu untersuchende Emulsion beschichtet und wie oben beschrieben den Prüfungen unterworfen.

15 20 (a) Emulsion A

Diese Emulsion wurde wie beschrieben unter Einsatz der nachstehenden Komponenten hergestellt. Die gesamte Wirkstoff-Konzentration der untersuchten Zusammensetzung betrug 5 %.

09.11.61

- 28 -

	Mischung aus langkettigen (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 213)	2,40 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan- Copolymerisat (DC-536)	1,60 %
5	Monoethanolamin	1,00 %
	Destilliertes Wasser	95,00 %
		<hr/> 100,00 %

Der Überzug wurde wie vorstehend beschrieben geprüft, nachdem die Flaschen in die Emulsion eingetaucht worden waren.

10 P.F.: 3,1
Neigungswinkel: 1,7°
 μ : 0,03

(b) Emulsion B

Die Zusammensetzung und die Test-Ergebnisse dieser wie vorstehend beschrieben geprüften Emulsion waren:

	Mischung aus langkettigen (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 213)	2,1 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan- Copolymerisat (DC-536)	1,4 %
20	Triethanolamin	1,5 %
	Destilliertes Wasser	95,0 %
		<hr/> 100,0 %
25	P.F.: 3,1 Neigungswinkel: 1,7° μ : 0,03	

(c) Emulsion C

Die Zusammensetzung und die Test-Ergebnisse dieser Emulsion sind die folgenden:

5	Mischung aus langkettigen (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 213)	2,45 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,60 %
	Diethanolamin	0,95 %
	Destilliertes Wasser	95,00 %
10		100,00 %
	P.F.: 2,7	
	Neigungswinkel: 1,7°	
	μ : 0,03	

(d) Emulsion D

15 Diese Emulsion wurde wie oben beschrieben unter Einsatz der folgenden Komponenten hergestellt.

15	Mischung aus langkettigen (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 622)	2,0 %
20	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	2,0 %
	Triethanolamin	1,0 %
	Destilliertes Wasser	95,0 %
		100,0 %

- 30 -

Die Flaschen wurden in die Emulsion eingetaucht, und die Überzüge wurden, wie oben dargestellt, zur Bestimmung des Schutzfaktors (P.F.), des Neigungswinkels und des Reibungskoeffizienten getestet, wobei die nachstehenden Ergebnisse erhalten wurden:

P.F.: 5,6
 Neigungswinkel: 1,7°
 μ : 0,03

(e) Emulsion E

10 Diese Emulsion wurde in ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben hergestellt und getestet.

Mischung aus langkettigen (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 882) 2,4 %

15 Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536) 1,6 %

Triethanolamin 1,0 %

Destilliertes Wasser 95,0 %

100,0 %

P.F.: 5,6
 20 Neigungswinkel: 1,1°
 μ : 0,02

(f) Emulsion F

Diese Emulsion wurde wie vorstehend beschrieben hergestellt und getestet. Nonylphenoxypolyethoxy-ethanol-oberflächenaktive Mittel wurden zugesetzt. Diese oberflächenaktiven Mittel sind unter der Handelsbezeichnung Igepal CO bekannt und bei der Chemical Developments of Canada, Ltd., erhält-

lich. Die speziellen Materialien, die eingesetzt wurden, waren die nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel Igepal CO 530 und CO 710, die beide Nonylphenoxypropoxyethylenoxid-ethanol sind und 6 bzw. 10 bis 11 mol Ethylenoxid enthalten.

5	Igepal CO 530	3,6 %
	Igepal CO 710	5,4 %
	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,0 %
	Destilliertes Wasser	90,0 %
10		100,0 %
	P.F.: 6,7	
	Neigungswinkel: 1,7°	
	μ : 0,03	

Beispiel 4

15. Es wurde gefunden, daß einige der aminofunktionellen Polydimethylsiloxane, die vorstehend beschrieben wurden, ein besseres Gebrauchsverhalten zeigen, wenn sie mit Carbonsäuren vom Fettsäure-Typ kombiniert werden. Die folgenden Tests wurden durch Auflösen der Fettsäure und des aminofunktionellen Polydimethylsiloxans in verschiedenen Verhältnissen, jedoch der gleichen Gesamtmenge, in Isopropanol und Beschichten der Flaschen mit diesen Lösungen nach dem Tauchverfahren durchgeführt. Die Prüfung erfolgte wie oben beschrieben, und die Ergebnisse werden nachstehend angegeben:
20. A. Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536);
 Fettsäure: Mischung langkettiger (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 633);
 Lösungsmittel: Isopropylalkohol (IPA).
25. 30.

Prozentgehalt des Bestandteils
in IPA

	DC-536	Emery 633	P.F.
	-	2,0	1,4
5	0,4	1,6	8,4
	0,8	1,2	10,2
	1,0	1,0	12,0
	1,2	0,8	14,4
	1,6	0,4	14,4
10	2,0	-	12,0

B. Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat
(DC-536);

Fettsäure: Mischung langkettiger (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 213);

15 Lösungsmittel: Trichloroethylen (TCE).

Prozentgehalt des Bestandteils
in TCE

	DC-536	Emery 213	P.F.
20	-	2,0	4,0
	1,2	0,8	13,2
	2,0	-	11,6

Beispiel 5

Ein bedeutsamer Faktor für eine Einweg-Beschichtung liegt darin, daß diese Beschichtung vollständig entfernt sein sollte. Die Überzüge gemäß der vorliegenden Erfindung erfüllen diese Forderung, und diese Beschichtungsmaterialien werden vollständig entfernt, wenn die Flaschen in einer technisch gebräuchlichen Flaschenwaschanlage gereinigt werden.

Flaschen, die wie in den Beispielen 1 bis 4 dargestellt beschichtet worden waren, wurden einer Flaschen-Waschlösung ausgesetzt, die dadurch hergestellt worden war, daß 5,0 % Natriumhydroxid und 2,0 % Natriumgluconat in Wasser aufgelöst wurden. Diese Lösung wurde auf 79,4°C (175°F) erhitzt, und die vorher beschichteten Flaschen wurden etwa 20 min in diese heiße Ätzlauge getaucht, gründlich gespült, getrocknet und geprüft. Danach wurden die Flaschen auf dem geneigten Tisch getestet, um den Neigungswinkel und den Reibungskoeffizienten μ zu bestimmen, da eine Entfernung des Überzugs den hohen Reibungskoeffizienten des sauberer Glases wiederherstellen würde. Der Neigungswinkel von sauberem (unbeschichteten) Glas beträgt etwa 35°, entsprechend einem Reibungskoeffizienten von 0,71. Es wäre zu erwarten, daß der Neigungswinkel und μ der beschichteten Flaschen zu den Werten für die sauberer Flaschen zurückkehren, wenn die Ätzlauenwäsche beendet ist, sofern diese Wäsche den Überzug vollständig entfernt.

Verschiedene Beschichtungs-Zusammensetzungen wurden auf Flaschen aufgetragen, und die Flaschen wurden anschließend in der vorbereiteten Ätzlauge gewaschen, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

a)	<u>Überzug A</u>	
25	Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,2 %
	Mischung aus langkettigen (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 633)	0,8 %
	Isopropylalkohol	98,0 %
		100,0 %

	Beschichtete Flasche	Nach der Ätzlaugen-Wäsche
Neigungswinkel:	1,1°	34°
μ :	0,02	0,67

5 b) Überzug B

Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)

1,4 %

Mischung aus langkettigen (C_{10} bis C_{22}) Carbonsäuren (Emery 213)

2,1 %

10 Triethanolamin

1,5 %

Destilliertes Wasser

95,0 %

100,0 %

	Beschichtete Flasche	Nach der Ätzlaugen-Wäsche
15 Neigungswinkel:	1,7°	36°
μ :	0,03	0,73

In allen Tests waren die Flaschen sowohl vor als auch nach der Behandlung mit der Ätzlauge sauber und durchsichtig.

Aus den vorstehenden Test-Ergebnissen ist leicht ersichtlich, 20 daß die aufgebrachten Überzüge durch die Behandlung mit der Ätzlauge vollständig entfernt werden. Es wurde weiterhin festgestellt, daß keinerlei sichtbare Anzeichen für verbliebene Beschichtungen oder deren Abbauprodukte vorlagen und daß die Flaschen in keiner Weise visuell erkennbar beschädigt waren.

Beispiel 6

Es wurde gefunden, daß quaternäre Ammoniumverbindungen die Geschwindigkeit des Haftens des aufgetragenen Überzugs beschleunigen, wenn sie mit einem aminofunktionellen Polydimethylsiloxan-Copolymerisat gemischt werden. Die folgenden Emulsionen wurden entsprechend den angegebenen Formulierungen gemischt. Flaschen wurden beschichtet, und deren Reibungskoeffizienten wurden nach einer Härtungsdauer von 1/2, 1 und 2 min bei Umgebungstemperatur gemessen. Die Ergebnisse wurden mit denjenigen anderer Emulsionen, die unter identischen Bedingungen getestet wurden, verglichen. Eine "sofortige Gleitfähigkeit" wurde an denjenigen Überzügen festgestellt, die quaternäre Ammonium-Verbindungen enthielten.

15 (a) Emulsion G

Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	2,0	%
Dicocodimethylammoniumchlorid (Arquad 2C-75)	3,6	%
Nonylphenolethoxylat (Alkasurf NP-11)	4,4	%
20 Destilliertes Wasser	90,0	%
	100,0	%

P.F.: 4,0

(b) Emulsion H

Aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat (DC-536)	1,0	%
Nonylphenolethoxylat (Alkasurf NP-8)	7,3	%

Trimethylhexadecylammoniumchlorid

(Arquad 16-50)

1,7 %

Destilliertes Wasser

90,0 %

100,0 %

5 P.F.: 4,0

Reibungskoeffizient als Funktion der Zeit

	Härtungsdauer min	Emulsion	Emulsion	Emulsion	Emulsion
		G	H	Bsp. 4 B	Bsp. 4 F
10	1/2	0,05	0,04	0,46	0,58
	1	0,05	0,03	0,45	0,58
	2	0,05	0,03	0,44	0,58
	3	0,05	0,03	0,06	0,56
	6	0,04	0,02	0,06	0,07

Beispiel 7

- 15 Ein anderes für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignetes aminofunktionelles Polydimethylsiloxan-Copolymerisat ist DC-478, erhältlich von der Dow Corning. DC-478 wird in der Lederindustrie zur Verbesserung der Beständigkeit von Leder gegen Wasser verwendet. DC-478 besteht aus
 20 50 % Silicon-Feststoffen in Isopropanol. Dieses Produkt wurde in einer Lösung mit 1 % Wirkstoff-Konzentration in einem 1:1 -Gemisch aus Ethanol/Wasser auf Flaschen mit folgenden Ergebnissen getestet:

P.F.: 6,4

25 Neigungswinkel 1,1°

 μ : 0,02

DC-478 wurde ebenfalls in Form eines Gemisches mit DC-536 entsprechend der nachstehenden Formulierung getestet, wobei

die angegebenen Ergebnisse erhalten wurden:

	DC-478	1,00 %
	DC-536	0,50 %
	Ethanol	49,25 %
5	H ₂ O	49,25 %
		<hr/>
		100,00 %

P.F.:	6,0
Neigungswinkel:	1,1°
μ :	0,02

- 10 Die aus DC-478 allein oder in Kombination mit DC-536 hergestellten Überzüge sind nach dem Härten sauber und nicht fettig und nehmen glatt Etiketten an. Eine gute Haftung der Etiketten ist naturgemäß in der Getränke- und Flaschenabfüll-Industrie in hohem Maße erwünscht.

15

Beispiel 8

- Ein anderes für Flaschen geeignetes Überzugsmaterial besteht aus einer Mischung aus DC-536 mit N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Z-6020, Dow Corning). Eine geeignete Mischung wurde wie folgt hergestellt und zur Beschichtung von Flaschen mit den nachstehenden Ergebnissen verwendet:

	DC-536	1,0 %
	Z-6020	0,5 %
	Ethanol	49,25 %
25	H ₂ O	49,25 %
		<hr/>
		100,00 %

P.F.:	5,0
Neigungswinkel:	5,7°
μ :	0,10

314457

- 38 -

Wenn DC-536 ohne einen Zusatz von Z-6020 verwendet wird,
haften die Etiketten nicht so gut auf den Flaschen, wie
dies eigentlich erwünscht ist. Wenn jedoch DC-536 und Z-2060
gemeinsam eingesetzt werden, besitzt der erhaltene Überzug
ein sehr gutes Haftvermögen für die Etiketten.

5